

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 68.626

N° 1.487.546

Classification internationale : C 07 c // C 08 g

Procédés de fabrication d'isocyanates et de polyisocyanates.

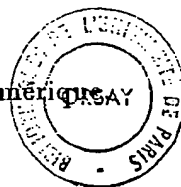
Société dite : THE UPJOHN COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique

Demandé le 7 juillet 1966, à 16^h 9^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 mai 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 27 du 7 juillet 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 8 juillet 1965, sous le n° 470.400, au nom de M. Adnan Abdul Rida SAYIGH.)



La présente invention concerne de nouveaux procédés pour la fabrication d'isocyanates et plus particulièrement l'invention concerne un procédé perfectionné pour la fabrication du méthylènebis (phénylisocyanate) et de polyisocyanates analogues.

Le méthylènebis (phénylisocyanate) est largement utilisé en particulier pour la formation de polyuréthanes cellulaires et non cellulaires et on le trouve sur le marché sous différentes formes. Par exemple, on trouve le 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) pratiquement pur pour la formation de polyuréthanes élastomères du type fibreux. Un mélange de 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) et du 2,4'-isomère correspondant contenant généralement environ 90 % en poids du premier et environ 10 % en poids du dernier, se trouve sur le marché et convient pour la fabrication de polyuréthanes de types différents. Les mélanges de polyisocyanates contenant d'environ 45 à environ 60 % de méthylènebis (phénylisocyanates), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, sont largement appliqués pour la fabrication de polyuréthanes cellulaires rigides et semi-rigides. Un cas particulier de ces mélanges est celui contenant environ 50 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, mélange vendu par la Société The Upjohn Company, Polymer Chemicals Division sous le nom de PAPIR. Plus récemment, est apparu sur le marché un mélange de polyisocyanates contenant environ 70 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de cette composition étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, composition convenant pour la fabrication de divers types de polyuréthanes, en particulier de polyuréthanes cellulaires souples, et semi-rigides.

Le procédé habituellement utilisé pour la fabrication du méthylènebis (phénylisocyanate), c'est-à-

dire du 4,4'-isomère pur ou de mélanges du 2,4'-isomère et du 4,4'-isomère ne contenant pas de polyisocyanates de fonctionnalité supérieure, consiste normalement à effectuer la phosgénation de la méthylène dianiline correspondante. Cette dernière est habituellement obtenue par condensation de l'aniline et du formaldéhyde en présence d'un acide minéral, ordinairement l'acide chlorhydrique. On peut purifier la méthylènedianiline avant la phosgénation ou bien, suivant une variante particulière du procédé, le produit brut de la réaction contenant la méthylènedianiline, obtenue par condensation du formaldéhyde et de l'aniline, est phosgéné et le méthylènebis (phénylisocyanate) désiré est isolé par distillation du produit résultant de la phosgénation. Ces procédés sont généralement conduits en une opération par charges conçue pour donner du méthylènebis (phénylisocyanate) et tous les produits secondaires formés sont maintenus à une concentration minimum et ils sont jetés. Le procédé particulier de ce type est décrit dans le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.163.666.

La présente invention fournit pour la première fois un procédé convenant pour la production d'au moins trois formes différentes de méthylènebis (phénylisocyanate) industriellement intéressante en appliquant un processus essentiellement continu, ce procédé étant capable de variantes pour répondre aux demandes du marché en un ou plusieurs produits et en même temps ce procédé présente des avantages mécaniques considérables.

De façon générale, la présente invention couvre un procédé à plusieurs stades dans lequel :

a. Un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 65 % à environ 75 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, est obtenu par phosgénation du mélange des polyamines obtenu par condensation d'environ 4 proportions molaires d'aniline avec d'environ 1,4 à envi-

ron 1,75 proportion molaire de formaldéhyde, en présence d'acide chlorhydrique; et

b. Ce mélange de polyisocyanates est soumis à une distillation partielle pour chasser en tête le méthylènebis (phénylisocyanate) et pour laisser comme résidu qui n'a pas distillé un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 45 % à environ 60 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate) le reste étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0.

Les autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description qui va suivre. Il ressort que le procédé ci-dessus est capable de donner, en une seule opération, l'un quelconque des trois produits suivants ou les trois :

a. Un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 65 à environ 75% de méthylènebis (phénylisocyanate), le reste étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, ce mélange étant obtenu comme produit du stade a du procédé de l'invention indiqué ci-dessus;

b. Un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 45 à environ 60 % de méthylènebis (phénylisocyanate), le reste étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0; et

c. Du méthylènebis (phénylisocyanate) sensiblement exempt de polyisocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0.

Ce dernier composé, c'est-à-dire, le méthylènebis (phénylisocyanate), est normalement obtenu dans le procédé de l'invention sous la forme du 4,4'-isomère contenant une faible proportion du 2,4'-isomère. La proportion de ce dernier isomère présente dans le mélange est généralement de l'ordre d'environ 8 à 10 % mais la proportion exacte peut varier en ajustant les conditions appliquées dans les derniers stades du procédé de l'invention comme cela ressortira de la description qui va suivre.

En plus de la production des trois produits ci-dessus résultant directement du procédé de l'invention, le méthylènebis (phénylisocyanate) obtenu par le procédé de l'invention peut être soumis à une distillation fractionnée et à des techniques de séparation d'isomère classiques pour donner le 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) pratiquement pur que l'on recherche, par exemple, pour la fabrication de fibres de polyuréthane de haute qualité et analogues.

Le stade initial du procédé de l'invention, à savoir la production d'un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 65 % à environ 75 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le reste étant constitué par des polyisocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, est effectué par des techniques classiques, la caractéristique importante pour la production de la teneur désirée en méthylènebis (phénylisocyanate) étant la proportion molaire de l'aniline par rapport au formaldéhyde appliquée

pour l'obtention du mélange des polyamines à partir duquel on prépare le mélange de polyisocyanates par phosgénation. L'application d'une proportion molaire d'aniline par rapport au formaldéhyde de l'ordre d'environ 4,0 pour 1,75 donne une polyamine qui, par phosgénation, donne le mélange désiré de polyisocyanates contenant environ 65 % de méthylènebis (phénylisocyanate). L'application d'un rapport molaire entre l'aniline et le formaldéhyde d'environ 2:1,4 donne le mélange correspondant de polyisocyanates contenant environ 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate). Pour obtenir des polyisocyanates dans lesquels la teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) est intermédiaire entre les valeurs indiquées ci-dessus, il suffit d'ajuster de façon appropriée le rapport entre l'aniline et le formaldéhyde utilisé pour l'obtention de la polyamine intermédiaire.

A titre illustratif des conditions de la réaction que l'on peut appliquer pour la préparation des mélanges de polyisocyanate ci-dessus par condensation d'aniline et de formaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique, réaction suivie de la phosgénation des polyamines résultantes, on peut citer le procédé décrit dans le brevet Canadien n° 700.026 et celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.950.263. Par exemple, l'aniline et le formaldéhyde dans les proportions indiquées ci-dessus sont mis en présence d'acide chlorhydrique de toute façon appropriée. Avantagusement mais non nécessairement, le mélange d'acide et de formaldéhyde est ajouté à l'aniline en appliquant des moyens et procédés de mélange appropriés.

Le mélange des réactifs engendre de la chaleur et il est généralement avantageux de chasser au moins une partie de cette chaleur au cours du mélange de manière que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas une valeur comprise entre environ 80° et environ 100 °C. On peut obtenir ce résultat dans un procédé par charges en refroidissant le récipient dans lequel se fait le mélange ou bien dans une opération en continu en faisant passer le courant des réactifs immédiatement après mélange, à travers un échangeur de chaleur approprié.

La température à laquelle la condensation du formaldéhyde et de l'aniline se fait peut varier dans de larges limites. En général des températures comprises entre environ 10° et environ 105°C, peuvent être utilisées mais des températures comprises entre 60 et environ 95 °C sont préférées. Si on le désire, le mélange initial des réactifs peut être effectué à des températures qui se situent dans la gamme inférieure de celles indiquées et le milieu de réaction peut être chauffé ultérieurement jusqu'à une température atteignant les limites supérieures de ces gammes. La durée de la réaction est fonction de la température; dans le cas des réactions effectuées dans la gamme préférée indiquée, il faut compter une durée de réaction comprise entre 1 et 4 heures ou plus.

Le produit de la réaction air-tenu est ensuite neutralisé par exemple en utilisant une solution aqueuse alcaline telle qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et on sépare la couche organique, on la lave à l'eau, si on le désire, et on la traite, par exemple, par distillation partielle pour en chasser l'aniline qui n'a pas réagi.

Le mélange des polyamines ainsi obtenu contient d'environ 65 à environ 75 % de méthylène dianilines, suivant les proportions initiales entre l'aniline et le formaldéhyde, le reste de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyanilines de fonctionnalité supérieure à 2,0. On dissout alors ce mélange de polyamines dans un solvant inerte ne réagissant pas avec le phosgène, et c'est de préférence un solvant dont le point d'ébullition est inférieur à celui du méthylènebis (phénylisocyanate). On citera comme solvants appropriés, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, l'ortho-dichlorobenzène, etc. Le chlorobenzène est le solvant préféré.

La quantité du solvant appliqué peut varier dans de larges limites. La proportion entre le solvant et le mélange des polyamines appliquées est déterminée en pratique sur la base de la quantité minimum de solvant nécessaire pour dissoudre la polyamine et pour réduire la viscosité du mélange de polyamines jusqu'à un degré auquel il peut être aisément manipulé dans le stade phosgénation. Il est en général avantageux d'appliquer une quantité de solvant de l'ordre d'environ 3 parties de solvant pour 1 partie du mélange de polyamines bien que des proportions supérieures ou inférieures puissent être appliquées suivant le solvant particulier en cause.

La phosgénation de la solution de polyamine est effectuée en ayant recours à des procédés classiques tels que ceux décrits dans les références citées ci-dessus et ainsi que dans ceux décrits par Siefkin, *Annalen*, 562, 85, 1948. Le phosgène, qu'il soit sous forme gazeuse ou sous forme d'une solution dans un solvant inerte du type de ceux indiqués ci-dessus est mis en contact avec la solution de polyamine en utilisant des processus de mélange appropriés. Par exemple, dans un procédé par charges séparées, le phosgène et la solution de polyamine sont mis en contact dans un récipient approprié muni d'un agitateur, d'un moyen de chauffage, d'un moyen de refroidissement, etc. Dans un procédé en continu, le phosgène et la solution de polyamine sont admis sous forme de courants distincts dans une zone de mélange dans laquelle les courants des réactifs sont mélangés de façon intime dans des proportions appropriées.

Quelle que soit la méthode de mélange adoptée, l'opération peut être conduite aux températures ambiantes ordinaires (de l'ordre de 25°C), ou bien les réactifs peuvent être préalablement chauffés jusqu'à une température voisine de la température réactionnelle désirée, avant mélange. En général, la réaction est effectuée en mettant les réactifs ensemble à une température comprise entre environ 0°C et environ 125°C puis en élevant la température du

mélange réactionnel jusqu'à une valeur comprise entre environ 150 et 200°C. La durée pendant laquelle on maintient le mélange réactionnel à ces températures est fonction des températures elles-mêmes et de l'efficacité du mélange. Dans un procédé par charges séparées, il est souvent nécessaire d'adopter des durées de réaction de l'ordre de plusieurs heures de manière à assurer des rendements élevés en isocyanate désiré. Lorsque l'on applique un procédé en continu avec des processus de mélange des réactifs hautement efficaces, une durée réactionnelle plus courte s'avère être satisfaisante. La fin de la réaction peut être déterminée en observant le point auquel le dégagement de gaz chlorhydrique cesse, gaz chlorhydrique qui est éliminé au cours de la réaction.

La solution des polyisocyanates obtenue dans le procédé ci-dessus est ensuite traitée pour en chasser le solvant inerte ainsi que tout excès de phosgène, ie monoisocyanate (c'est-à-dire le phénylisocyanate obtenu par phosgénation de l'aniline résiduelle dans le mélange de départ des polyamines) et le gaz chlorhydrique.

La distillation du solvant est effectuée par des moyens classiques en utilisant des évaporateurs appropriés, par exemple des évaporateurs à film ascendant ou descendant, des séparateurs cyclones, et analogue, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite, si on le désire. Lorsque l'on travaille à petite échelle, le solvant inerte peut être chassé par distillation dans une opération par charges mais lorsque l'on travaille à grande échelle, un tel processus conduit à des durées d'exposition trop longues du polyisocyanate à des températures qui peuvent conduire à la transformation et/ou à la dégradation des constituants du mélange d'isocyanate.

En faisant appel aux différents procédés indiqués ci-dessus pour la condensation de l'aniline et du formaldéhyde et pour la phosgénation des polyamines résultantes, et en appliquant l'aniline et le formaldéhyde dans les proportions indiquées pour le premier stade, on obtient un mélange de polyisocyanates qui contient d'environ 65 % à environ 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate). Cette substance est elle-même intéressante industriellement comme produit intermédiaire convenant pour la fabrication des polyuréthanes en particulier pour la fabrication de mousses souples et semi-souples en utilisant des procédés bien connus dans la technique; voir par exemple, Saunders et al., *Polyuréthanes, Chemistry and Technology, Part II*, Interscience Publishers, New York, 1964.

La substance ci-dessus est également intéressante, en appliquant les procédés qui seront décrits ci-après, comme produit intermédiaire pour la fabrication simultanée de méthylènebis (phénylisocyanate) et d'un mélange de polyisocyanates présentant une teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) de l'ordre d'environ 45 % à environ 60 % en poids. On voit ainsi que la présente invention fournit,

entre autres, un procédé permettant de suivre les fluctuations de la demande du marché en l'un quelconque des trois produits ci-dessus. Le taux et le rendement de production du produit intermédiaire contenant 65 à 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate) peuvent être ajustés de manière telle que l'on obtienne suffisamment de ce dernier composé pour répondre non seulement aux demandes du marché en cette composition telle quelle, mais également pour fournir, en appliquant les procédés décrits ci-après, une quantité suffisante de méthylènebis (phénylisocyanate) pur et de la substance à 45 à 60 % de méthylènebis (phénylisocyanate), pour répondre aux demandes pour ces compositions également. Les avantages économiques résultant de ces procédés sont donc évidents.

La conversion du polyisocyanate contenant de 65 % à 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate) pour donner du méthylènebis (phénylisocyanate) pur comme l'un des produits et du polyisocyanate contenant de 45 à 60 % de méthylènebis (phénylisocyanate) comme second produit est effectuée en faisant appel à des procédés qui impliquent l'élimination d'une partie du méthylènebis (phénylisocyanate) sous forme de composé volatil s'échappant en tête sous des conditions qui n'affectent pas de façon nuisible, par exemple qui ne dégradent ou qui ne polymérisent pas ou qui ne conduisent pas à d'autres variations de la composition du mélange de polyisocyanate à partir duquel on les obtient. Les différents modes de réalisation particuliers de cette conversion seront maintenant examinés. Il est entendu que ces conditions ne sont données qu'à titre illustratif et nullement limitatif. Il va de soi que de nombreuses modifications pourront être appliquées sans sortir du cadre de l'invention.

Les différents modes opératoires sont illustrés par les dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est un schéma montrant les stades successifs ainsi que l'appareil appliqué pour la mise en œuvre du procédé de l'invention conduisant à la production d'une substance renfermant de 65 à 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate) ;

La figure 2 est une représentation schématique des différents stades et de l'appareil appliqué suivant une deuxième variante de mise en œuvre du procédé de l'invention conduisant à la production d'un composé contenant de 65 à 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate).

En se référant à la figure 1, A désigne un récipient de stockage ou analogue, B désigne une zone de distillation à partir de laquelle la substance qui n'a pas distillé est soutirée sous forme de fraction de queue (Polyisocyanate 45-55 % MDI) et à partir de laquelle la fraction volatile (Fraction de tête) est retirée par une conduite appropriée vers la zone C qui est une zone de condensation dans laquelle on recueille le produit (MDI).

En se référant à la figure 2, A' désigne un bac de stockage ou analogue, B' désigne une zone de distillation à partir de laquelle on retire la subs-

tance volatile qui est condensée dans la zone D' ou zone de condensation, la zone C' désigne une deuxième zone de distillation dans laquelle est transférée la substance qui n'a pas distillé provenant de la première zone de distillation B' et E' désigne une zone de condensation dans laquelle est condensée la matière volatile provenant de la deuxième zone de distillation C'.

En se référant maintenant au mode de réalisation illustré par la figure 1, le polyisocyanate présentant une teneur de 65 à 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate) (désigné ci-après sous le nom de « charge de polyisocyanate ») est admis de la zone de stockage A constituée par un bac de stockage ou analogue, ou bien suivant une variante et de préférence par le récipient dans lequel la distillation finale du solvant est effectuée, vers la zone de distillation B. Dans cette dernière zone B, la charge de polyisocyanate est soumise à une distillation partielle sous vide, sous des conditions telles qu'une portion du méthylènebis (phénylisocyanate) est éliminée en tête et que la portion non distillée de la charge est soutirée sous forme d'une fraction de queue, la durée de séjour de cette fraction dans la zone de distillation B étant suffisamment courte pour éviter toute modification chimique appréciable de cette fraction telle que dégradation, polymérisation et analogue.

A cet effet, toutes unités de distillation connues dans la technique pour la distillation de substances sensibles à la chaleur sous une pression inférieure à environ 10 mm. de mercure peuvent être appliquées dans la zone de distillation B. Ces unités de distillation comprennent les évaporations à couche mince ascendante, les évaporateurs à couche mince descendante, les évaporateurs à film provenant d'une filière, les évaporateurs à films horizontaux et verticaux. A titre illustratif on indiquera ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.890.155, n° 2.927.634, n° 2.993.842, n° 3.020.211 et n° 3.060.107.

Dans les types d'appareils de distillation ci-dessus on amène la charge à s'écouler sous la forme d'un film mince à travers une zone de chauffage dans laquelle le taux de transfert de chaleur est très élevé. Le composant le plus volatil de la charge est éliminé en tête et la portion qui n'a pas distillé de la charge est soutirée en un point approprié, la durée de séjour totale de la charge dans l'appareil de distillation étant aussi courte que possible.

La température et la pression maintenues dans l'appareil de distillation de la zone B varient suivant l'appareil particulier utilisé. En général, la température à laquelle la charge de polyisocyanate est soumise est de l'ordre de 160°C à environ 200 °C et la pression est de l'ordre d'environ 0,5 à 2 mm de mercure. Alors que ces gammes de température et de pression sont les plus avantageuses, il va de soi que l'on peut adopter des températures supérieures ou inférieures suivant l'appareil particulier

en question et le degré de viduité. On peut maintenir dans celui-ci.

Le débit auquel la charge de polyisocyanate est admise dans la zone de distillation B est ajusté de manière telle que pour toute combinaison particulière de température et de pression dans l'appareil de distillation, on retire en tête au total d'environ 12,5 % à environ 54,5 % en poids du polyisocyanate de départ. La proportion exacte du méthylènebis (phénylisocyanate) qui est retirée dépend de la teneur initiale en méthylènebis (phénylisocyanate) dans la charge de polyisocyanate de départ et de la teneur désirée dans la fraction de queue qui n'a pas distillé. Les limites ci-dessus sont des limites extrêmes. Ainsi, lorsque la charge de polyisocyanate contient le taux élevé d'environ 75 % de méthylènebis (phénylisocyanate), il est nécessaire d'éliminer 54 % en poids de la charge de polyisocyanate pour obtenir la teneur désirée la plus faible (environ 45 %) dans la fraction de queue qui n'a pas distillé. De même, lorsque la charge de polyisocyanate contient la quantité inférieure (environ 65 %) de méthylènebis (phénylisocyanate) et que l'on désire obtenir une fraction de queue qui n'a pas distillé contenant la quantité supérieure de méthylènebis (phénylisocyanate) (environ 60 %), il suffit d'éliminer sous forme de fraction de tête 12,5 % en poids de la charge de polyisocyanate. La quantité exacte de méthylènebis (phénylisocyanate) à éliminer dans chaque cas particulier peut être facilement calculée.

Si on le désire, l'élimination de la fraction calculée de méthylènebis (phénylisocyanate) sous forme de fraction de tête peut être effectuée en une seule passe dans l'appareil de distillation. Cependant, on trouve qu'il est souvent avantageux, pour assurer une durée de séjour suffisamment faible du polyisocyanate dans l'appareil de distillation, d'effectuer l'élimination de la proportion désirée de méthylènebis (phénylisocyanate) en deux passes au total ou en plusieurs passes. Dans ces cas la fraction de queue provenant de la première passe et de toutes passes ultérieures, peut être renvoyée directement dans la zone A de manière à la faire repasser dans la zone de distillation B ou bien, suivant une variante, on peut la garder dans un récipient de stockage pour la renvoyer ultérieurement dans la zone de distillation B.

En éliminant en une ou plusieurs passes dans la zone de distillation B la proportion appropriée de méthylènebis (phénylisocyanate), dans les limites indiquées ci-dessus, sous la forme d'une fraction de tête volatile, on recueille finalement, sous la forme d'une fraction de queue, un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 45 % à environ 60 % de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de ce mélange consistant en polyméthylène polyphénylisocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0. Ce mélange de polyisocyanates trouve des applications industrielles particulières pour la fabrication de mousses de polyuréthane rigide en mettant en

œuvre les procédés décrits, par exemple dans le brevet Canadien n° 700.026 précité.

Le méthylènebis (phénylisocyanate) retiré en tête dans la zone de distillation B est condensé dans la zone de condensation C. La substance ainsi obtenue consiste en un mélange renfermant d'environ 87 % à environ 96 % de 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) et d'environ 13 % à environ 4 % de 2,4'-méthylènebis (phénylisocyanate). Cette substance est intéressante telle quelle pour la fabrication de polyuréthanes par des procédés bien connus. Pour obtenir du méthylènebis (phénylisocyanate) présentant des proportions différentes du 4,4'-isomère et du 2,4'-isomère, la substance obtenue de la façon décrite ci-dessus est soumise à un autre traitement. Par exemple, cette substance est soumise à une distillation fractionnée. La première fraction du distillat est bien plus riche en 2,4'-isomère qui est plus volatil que la substance avec distillation. En recueillant les premiers 1 à 3 % du distillat qui est plus riche en l'isomère — 2,4' puis en recueillant séparément le restant du distillat, on obtient la quantité principale du méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'un mélange renfermant une teneur plus élevée en 4,4'-isomère que la composition initiale.

Suivant une variante, en soumettant le méthylènebis (phénylisocyanate) recueilli dans le condenseur C, ou même en effectuant une distillation fractionnée plus étroitement contrôlée, il est possible d'obtenir du 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) pratiquement pur qui est une substance que l'on applique normalement pour la fabrication de polyuréthanes spéciaux en particulier de polyuréthanes du type fibreux.

Suivant un exemple particulier d'un procédé mis en œuvre conformément au mode de réalisation illustré par la figure 1, on applique comme charge de polyisocyanate, un mélange de polyisocyanate renfermant 68 % de méthylènebis (phénylisocyanate) et préparé par condensation d'aniline et de formaldéhyde dans la proportion molaire de 4,0 pour 1,6 en présence d'environ 2,3 équivalents d'acide chlorhydrique et phosgénation du mélange correspondant de polyamines ainsi obtenu de la façon décrite ci-dessus. L'appareil de distillation utilisé dans la zone B est un évaporateur à film de 1,85 m² de surface du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.927.634 précité. La charge de polyisocyanate est envoyée de la zone A à la zone de distillation B à raison de 204 kg par heure. On chauffe l'appareil de distillation en utilisant de l'huile chaude de manière que la température du film dans cet appareil de distillation soit d'environ 190 °C. On maintient le contenu de l'appareil à une pression de 1,5 mm de mercure. On récupère, sous forme de fraction de tête, le méthylènebis (phénylisocyanate) et on le condense dans la zone C à raison de 73,5 kg par heure. On récupère un mélange de polyisocyanates contenant 50 % de méthylènebis (phénylisocyanate) sous la

forme d'une fraction de queue provenant de la zone de distillation B à raison de 130,7 kg par heure. Le méthylènebis (phénylisocyanate) condensé dans la zone C s'avère avoir une teneur en 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) de 87 % en poids, le restant étant constitué par le 2,4'-isomère correspondant. On soumet au total 750 parties en poids de cette substance à la distillation sous une pression de 2,5 mm de mercure dans un appareil de distillation fonctionnant par charges séparées. Les quatre premières parties en poids du distillat s'avèrent contenir 80 % de 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate). On retient cette première coupe et on l'ajoute à une charge ultérieure de méthylènebis (phénylisocyanate) avant distillation. Le volume suivant du distillat (646 parties en poids) renferme 90 % en poids de 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) et 10 % en poids de 2,4'-méthylènebis (phénylisocyanate).

Un second mode de réalisation du procédé conforme à l'invention est illustré par la figure 2. Dans ce mode d'exécution la charge de polyisocyanate est admise de la zone A laquelle, comme dans le cas précédent peut être constituée par un bac de stockage ou récipient analogue ou bien, suivant une variante et de préférence, par un récipient dans lequel la séparation finale du solvant est effectuée dans une zone de distillation B'. L'unité de distillation utilisée dans cette dernière zone peut être de tous types appropriés pour la distillation de substances sensibles à la chaleur sous vide tels que ceux décrits ci-dessus pour la zone B du premier mode de réalisation (fig. 1). Les limitations de température et de pression utilisées dans la zone de distillation B' sont les mêmes que celles indiquées pour la zone B (fig. 1). La première coupe de tête de substance volatile provenant de la zone B' est récupérée dans le condenseur D'.

Le débit de la charge de polyisocyanate de charge vers la zone de distillation B' est tel que la quantité de substance volatile retirée en tête et recueillie dans la zone D' est comprise entre 1,0 % et environ 3,0 % en poids du polyisocyanate total de charge, le reste de cette charge étant retiré de la zone B' sous la forme d'une fraction de queue non distillée. La première coupe recueillie dans le condenseur D' contient des traces de phénylisocyanate (provenant de la phosgénation de traces d'aniline dans la matière de polyamine de départ) et du solvant inerte mais la totalité de cette première coupe consiste en méthylènebis (phénylisocyanate) plus riche en 2,4'-isomère (atteignant 20 % en poids) que le méthylènebis (phénylisocyanate) restant dans la fraction de queue. En réglant la quantité de la première coupe prélevée de la zone de distillation B', il est ainsi possible de régler la proportion du 4,4'-isomère eu égard au 2,4'-isomère dans le méthylènebis (phénylisocyanate) qui est retenu dans la fraction de queue provenant de la zone de distillation B'. Ceci à son tour règle la proportion entre les deux isomères dans le méthylènebis (phénylisocyanate) qui est ultérieurement

récupéré en tête dans le procédé comme indiqué ci-après.

La fraction de queue provenant de la zone de distillation B' est ensuite envoyée comme charge dans une seconde zone de distillation C'. L'appareil de distillation appliqué en C' peut être le même que celui de la première zone B' ou bien il peut être différent de celui-ci. Les conditions de température et de pression maintenues dans la zone de distillation C' sont dans les limites indiquées pour la première zone B' et, de préférence, les conditions exactes appliquées dans la première zone sont appliquées dans la deuxième zone sauf pour l'apport de calories.

Le débit de la charge de la fraction de queue provenant de la zone B' et admise dans la seconde zone de distillation C' est ajusté de manière qu'au total on ait 12,5 % à environ 54,5 % en poids de la charge de polyisocyanate éliminés en tête sous forme de matière volatile soit en une seule passe à travers l'appareil de distillation soit en deux ou plusieurs passes. La proportion exacte de méthylènebis (phénylisocyanate) retirée à ce stade dépend de la teneur initiale en méthylènebis (phénylisocyanate) dans la charge. Les limites ci-dessus sont des limites extrêmes; voir ci-dessus. L'élimination de la proportion appropriée dans ces limites du méthylènebis (phénylisocyanate) sous forme de fraction de tête conduit à la récupération d'une fraction de queue sous la forme d'un mélange de polyisocyanates ayant une teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) d'environ 45 à 60 %, la teneur exacte de cette dernière substance étant déterminée par la quantité exacte de méthylènebis (phénylisocyanate) retirée en tête dans la zone C'. Ainsi, comme dans le mode de réalisation précédent, la composition du mélange final des polyisocyanates récupérés sous forme de fraction de queue peut être réglée de manière désirée en réglant le taux de charge et d'autres variables dans la zone de distillation.

Le méthylènebis (phénylisocyanate) retiré en tête dans la zone de distillation C' est récupéré dans la zone de condensation E'. Comme indiqué ci-dessus, la proportion du 4,4'-isomère par rapport au 2,4'-isomère dans ce produit dépend de et peut être réglée par la quantité de la première coupe prélevée en tête dans la première zone de distillation B'. Si on le désire, la proportion en isomères du méthylènebis (phénylisocyanate) récupéré dans la zone E', peut encore être modifiée par une distillation fractionnée comme indiqué ci-dessus lors de la description du mode de réalisation illustré à la figure 1.

La première coupe récupérée dans la zone D' du processus ci-dessus peut être jetée ou bien suivant une variante renvoyée dans la charge de polyisocyanate (zone A'), ou bien suivant une deuxième variante préférée, peut être utilisée pour être mélangée à, et de ce fait pour ajuster la teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) de la fraction de polyis-

ocyanate récupérée sous forme de fraction de queue provenant de ladite zone de distillation C'.

Les différents produits obtenus en mettant en œuvre le procédé illustré à la figure 2 correspondent à ceux obtenus dans le cas du mode de réalisation illustré à la figure 1.

Dans un exemple particulier d'un procédé mis en œuvre suivant le mode de réalisation illustré à la figure 2, un mélange de polyisocyanate contenant 68 % de méthylènebis (phénylisocyanate) et préparé par phosgénation du mélange correspondant de polyamines comme décrit ci-dessus, est appliqué comme polyisocyanate de charge. L'appareil de distillation appliqué dans la première zone de distillation B' et dans la deuxième zone de distillation C' est un évaporateur à film de 1,85 m² de surface du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.927.634 précité. On fait passer la charge de polyisocyanate de la zone A' dans la première zone de distillation B' à raison de 721 kg par heure. On chauffe l'appareil de distillation (huile chaude) de manière que la température du film dans cet appareil de distillation soit de 190 °C. On maintient le contenu de l'appareil de distillation à une pression de 1,5 mm de mercure. On récupère la coupe de tête (première coupe) provenant de la zone de distillation B' et on l'envoie dans le condenseur D' à raison de 21,8 kg par heure. Cette première coupe contient 98 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate) et présente une teneur de 86 % en 4,4'-isomère.

La fraction de queue provenant de la première zone de distillation B' est admise à raison de 64,4 kg par heure dans une seconde zone de distillation C' maintenue dans les mêmes conditions de température et de pression que la première zone de distillation B'. Le méthylènebis (phénylisocyanate) est retiré sous forme de fraction de tête volatile provenant de cette zone de distillation C' à raison de 252 kg par heure, et elle est recueillie dans une zone de condensation E'. Le méthylènebis (phénylisocyanate) ainsi obtenu contient 90 % en poids du 4,4'-isomère et 10 % en poids du 2,4'-isomère.

La fraction de queue récupérée provenant de la zone de distillation C' à raison de 447 kg par heure, consiste en un mélange de polyisocyanates contenant 47,5 % de méthylènebis (phénylisocyanate) le restant étant constitué par des polyméthylène polyphényl polyisocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0. La teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) de cette substance est ensuite ajustée à 50 % en poids par mélange dans une quantité appropriée de la première coupe recueillie dans la zone de condensation D'.

RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication d'au moins trois compositions de polyisocyanates, procédé caractérisé par les points suivants isolément ou en combinaisons :

1° Il comprend la combinaison des stades opératoires suivants :

a. Phosgénation d'un mélange de polyamines obtenues par condensation d'aniline et de formaldéhyde dans une proportion molaire comprise entre environ 4:1,4 et environ 4:1,75 en présence d'acide chlorhydrique, donnant ainsi un mélange de polyisocyanates contenant d'environ 65 % à environ 75 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0;

b. Soumission d'au moins une portion de ce mélange de polyisocyanate à une distillation partielle dans un évaporateur à film mince pour chasser le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile en une proportion comprise entre environ 12,5 % et environ 54,5 % en poids de la charge de polyisocyanate; et

c. Récupération sous la forme d'une fraction de queue qui n'a pas distillé d'un mélange de polyisocyanates ayant une teneur d'environ 45 % à environ 60 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0;

2° Il comprend la combinaison de stades suivants : un stade a tel que défini ci-dessus; un stade b de soumission du mélange de polyisocyanates à une distillation partielle en utilisant un évaporateur à film mince pour en chasser une fraction de tête volatile d'environ 1 % à environ 3 % en poids de ce mélange; un stade c de soumission de la fraction de queue non distillée provenant de ce premier stade de distillation partielle à une seconde distillation partielle en utilisant un évaporateur à film mince pour chasser le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile dans une proportion totale d'environ 12,5 % à environ 54,5 % en poids de cette fraction de queue appliquée comme charge; et un stade d de récupération sous forme d'une fraction de queue provenant de cette seconde distillation partielle d'une composition de polyisocyanate renfermant d'environ 45 % à environ 60 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de cette composition étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0;

3° Pour la fabrication de plusieurs compositions de polyisocyanate, le procédé consiste à soumettre un mélange de polyméthylène polyphényl isocyanates renfermant d'environ 65 % à environ 75 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate) le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0, à une distillation partielle dans un évaporateur à film mince, à éliminer le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile à raison d'environ 12,5 % à environ 54,5 % en poids de cette charge de polyisocyanate et à récupérer, sous la forme d'une fraction de queue,

un mélange de polyisocyanates ayant une teneur d'environ 45 % à environ 60 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate) le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0;

4° L'évaporateur à film mince est un évaporateur à couche liquide;

5° La distillation partielle est effectuée à une température comprise entre 160 °C et environ 200 °C et sous une pression de l'ordre 0,5 à environ 2,0 mm de mercure;

6° a. On soumet un mélange de polyméthylène polyphényl isocyanates contenant d'environ 65 à environ 75 % en poids de méthylènebis-(polyisocyanate) le restant étant constitué par des polyméthylène polyméthyl isocyanates d'une fonctionnalité supérieure à 2,0, à une distillation partielle dans un évaporateur à film mince pour en chasser d'environ 1 % à environ 3 % en poids de ce mélange de charge, une fraction volatile;

b. On fait passer la fraction de queue non distillée provenant de cette première distillation partielle dans un second stade de distillation dans lequel cette fraction de queue est soumise à une distillation partielle dans un évaporateur à couche mince pour chasser le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile à raison d'environ 12,5 % à environ 54,5 % en poids de cette fraction de queue appliquée comme charge; et

c. On récupère, sous forme de fraction de queue provenant de cette seconde distillation partielle, une composition de polyisocyanate renfermant d'environ 45 à environ 60 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de cette composition étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0.

7° On soumet un mélange de polyméthylène polyphényl isocyanates contenant environ 70 % en poids de méthylènebis-(phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates d'une fonctionnalité supérieure à 2,0, à une distillation partielle dans un évaporateur à couche mince, on élimine le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile à raison d'environ 40 % en poids de cette charge de polyisocyanate et on récupère sous forme d'une fraction de queue non distillée, un mélange de polyisocyanates ayant une teneur d'environ 50 % en poids de méthylènebis(phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène isocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0;

8° a. On soumet un mélange de polyméthylène polyphényl isocyanates contenant environ 70 % en poids de méthylènebis (phénylisocyanate), le restant de ce mélange étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates d'une fonctionnalité supérieure à 2,0, à une distillation partielle dans un évaporateur à couche mince pour en éliminer ainsi d'environ 1 % à environ 3 % en poids de ce mélange de charge sous la forme d'une fraction de tête volatile;

b. On fait passer la fraction de queue non distillée provenant de cette distillation partielle dans une seconde zone de distillation dans laquelle la fraction de queue est soumise à une distillation partielle dans un évaporateur à couche mince pour chasser le méthylènebis (phénylisocyanate) sous la forme d'une fraction de tête volatile à raison d'environ 40 % en poids de cette fraction de queue appliquée comme charge; et

c. On récupère sous forme de fraction de queue provenant de cette seconde distillation partielle, une composition de polyisocyanate renfermant environ 50 % en poids de méthylènebis-(phénylisocyanate), le restant de cette composition étant constitué par des polyméthylène polyphényl isocyanates de fonctionnalité supérieure à 2,0.

9° La première coupe obtenue dans le stade a ci-dessus est mélangée avec la fraction de queue obtenue au stade c pour ajuster la teneur en méthylènebis (phénylisocyanate) au niveau désiré.

Société dite :

THE UPJOHN COMPANY

Par procuration :

SIMONNOT & RINCY

N° 1.487.546

Société dite :
The Upjohn Company

2 planches. - Pl. I

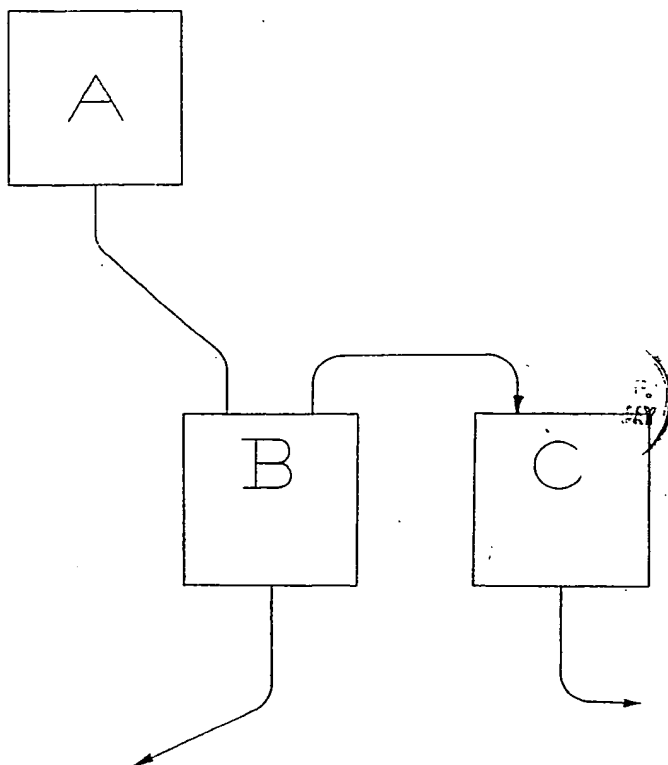


FIGURE 1

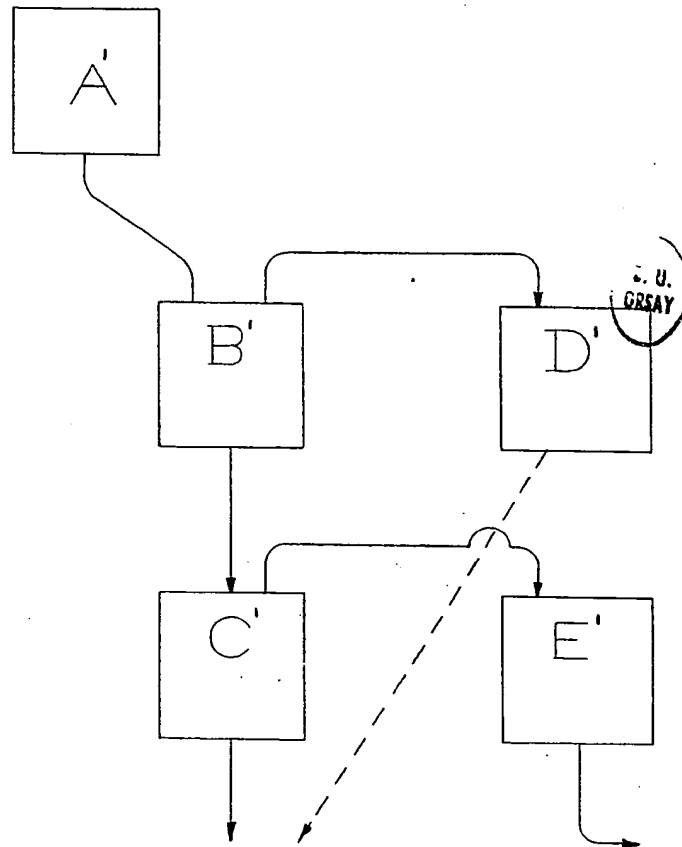


FIGURE 2